I.
Über aromatische o-Ketonsäuren und ihre laktoiden Isomeren.

II.
Über Salze von Keto-Anilen und von Phenazinen.

Inaugural-Dissertation

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Leipzig

zur

Erlangung der Doktorwürde

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

vorgelegt von

August Schwiete
aus Mörchingen.

Halle a. S.
Buchdruckerei von Heinrich John.
1914.

Angenommen von der III. Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Hantzsch und Paal.

Leipzig, den 3. August 1914.

Der Procancellar.
Kirchner.

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit.

Nachstehende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Leipzig ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Geheimrat Professor Dr. A. Hantzsch,

für die Anregung zu dieser Arbeit, ebenso wie für die mir stets zuteil gewordene Unterstützung und das mir in reichem Maße bewiesene Wohlwollen, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547026_0122

Inhaltsangabe.

Seite

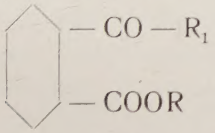
I. Über aromatische o-Ketonsäuren und ihre laktoiden Isomeren 9
Allgemeiner Teil 9
1. Einleitung 9
2. Allgemeine Charakteristik und Konstitutionsbeweis der zwei isomeren Reihen 11
a) der Ester 11
b) der Säurechloride 16
c) der Salze und der freien Säuren 16
3. Betrachtung der Isomerieverhältnisse bei den einzelnen Säuren und ihren Derivaten 17
4. Ursache der Farbverschiedenheit zwischen der Fluorenon-o-karbonsäure, der Chrysoketon-o-karbonsäure und ihren Derivaten 22
Experimenteller Teil 28
1. Benzil-o-monokarbonsäure 28
2. Benzil-o-dikarbonsäure 32
3. Fluorenon-o-karbonsäure 35
4. Chrysoketon-o-karbonsäure 36
II. Über aromatische Keto-Anile und ihre Jodalkylate 37
III. Über Salze der Phenazine 42
Allgemeiner Teil 42
Spezieller Teil 46
Gelbe Methylphenazoniumsalze 46
Grüne Methylphenazoniumsalze 46
Methylphenylacridoniumsalze und Phenylacridinsalze 49

I. Über aromatische o-Ketonsäuren und ihre laktoiden Isomeren.

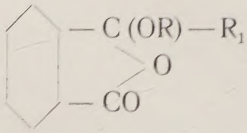
Allgemeiner Teil.

1. Einleitung.

Von den aromatischen o-Ketonsäuren und ihren Derivaten können theoretisch die strukturisomeren Oxylaktonformen abgeleitet werden, entsprechend den nachstehenden Formulierungen:



Keto-Form



Oxylakton-Form

Schon Haller und Guyot[1]) sowie Graebe und seine Mitarbeiter[2]) versuchten diese isomeren Derivate herzustellen. Von der Benzil-o-mono-carbonsäure $C_6H_4 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot COOH$ erhielt auch Graebe eine gelbe und eine weiße Form und von der verwandten Benzil-o-dicarbonsäure $COOH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot COOH$ gelbe und farblose Salze. Den gelben Formen wurden wegen der Analogie zum Benzil $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$ die ketoide, den farblosen die laktoide Formel erteilt. Da aber die farblose Säure sowie die farblosen Salze sich gelb lösen und echte isomere Derivate nicht hergestellt werden konnten, so war die Annahme, daß es sich bei diesen Säuren nur um Dimorphismus handele,[3]) nicht ohne weiteres zu

[1]) Bull. soc. chim. (2) **17**, 939 (1872); Compt. rend. **119**, 139 (1894); **129**, 1214 (1899).

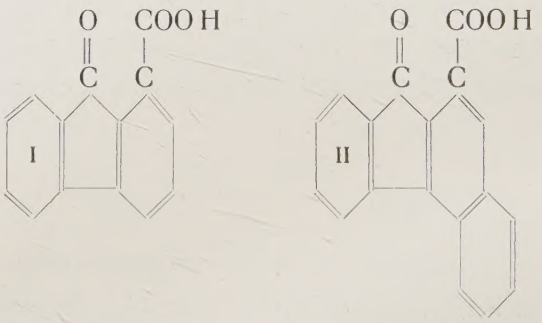
[2]) Ann. Chem. **242**, 211 (1887); **311**, 265 (1900).

[3]) J. Phys. Chem. **2**, 376—382 (1898).

widerlegen, trotz der Deutung von Graebe, daß der Oxylaktonring zwar in fester Form beständig sei, aber beim Lösungsvorgang sich aufspalte.

Erst Hans Meyer[1]) zeigte durch seine ausgedehnten Untersuchungen über die o-Benzoyl-benzoesäure $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 COOH$ und einige verwandte Säuren, daß diese Säuren tatsächlich zwei Reihen von isomeren Estern und Säurechloriden liefern. Danach schien doch die Farbverschiedenheit der gelben und farblosen Benzil-o-monocarbonsäure wohl auf konstitutiver Verschiedenheit im Sinne von Graebe zu beruhen.

Eigenartige Farbverschiedenheiten sind alsdann auch bei zwei anderen o-Ketonsäuren, nämlich bei der Fluorenon-o-carbonsäure[2]) (I) und der Chrysoketon-o-carbonsäure[3]) (II) und ihren Salzen und Estern bekannt geworden:



Hier sind die Säuren intensiv rot, die Ester und Salze dagegen hellgelb. Diese Farbverschiedenheit würde bei Ausschluß konstitutiver Verschiedenheit in Widerspruch mit der Theorie von Hantzsch[4]) stehen, wonach jeder wesentliche Farbunterschied zwischen einer Säure und den zugehörigen Estern und Salzen auf chemische Verschiedenheit zurückzuführen ist.

Auf Veranlassung von Herrn Professor A. Hantzsch habe ich daher die Benzil-mono- und dicarbonsäure sowie die Fluorenono-carbonsäure und Chrysoketon-o-carbonsäure chemisch und optisch eingehend untersucht. Dabei hat sich gezeigt, daß die Benzil-

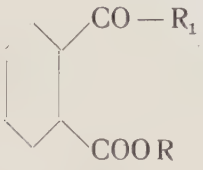
[1]) Wien. Monatsh. **22**, 782 (1901); **23**, 370 (1902); **24**, 790 (1903); **25**, 491—499 (1904); **28**, 1236 (1907).

[2]) G. Goldschmidt, Wien. Monatsh. **23**, 886 (1902); **25**, 1175 (1904).

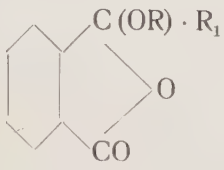
[3]) H. Stobbe, Berl. Ber. **40**, 3384 (1907).

[4]) Berl. Ber. **39**, 3080 (1906).

carbonsäuren — analog wie die o-Benzoyl-benzoesäure — zwei isomere Reihen von Derivaten bilden, deren Konstitutionsverschiedenheit im Sinne der folgenden Formeln erwiesen werden konnte:



Keto-Form



Oxylakton-Form.

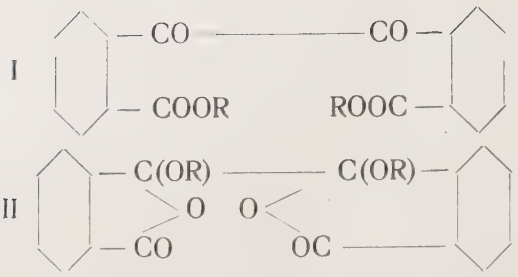
Von diesen Säuren wurden zwei Reihen von isomeren Estern, Säurechloriden und Salzen, desgleichen auch „chromoisomere" Salze, d. h. solche, die in zwei verschieden farbigen Formen vorkommen, hergestellt und damit die Brücke zu den zwei „chromoisomeren" Benzil-monocarbonsäuren geschlagen.

Ganz anders liegen aber die Verhältnisse bei der Fluorenon-o-carbonsäure und der verwandten Chrysoketon-o-carbonsäure. Hier waren keine isomeren Reihen von Derivaten zu erhalten. Die Farbverschiedenheit zwischen den Säuren und ihren Estern und Salzen mußte hier auf andere Weise gedeutet werden. Deshalb sollen diese beiden Reihen weiter unten gesondert betrachtet werden.

Wenden wir uns zuerst der Charakteristik und dem Konstitutionsbeweis der beiden isomeren Reihen der o-Ketonsäuren zu und betrachten wir dann die Verhältnisse bei den einzelnen Säuren spezieller.

2. Allgemeine Charakteristik und Konstitutionsbeweis der zwei isomeren Rechen.

Die Ester sind in einer gelben und einer farblosen Form hergestellt und als isomer erwiesen worden. Sie lösen sich mit gleichem Farbunterschied in den verschiedenen Medien. Den gelben Estern kommt die ketoide (I), den farblosen die laktoide Formulierung (II) zu; z. B. für die Benzil-o-dicarbonsäure:



Dies ergibt sich:

1. aus der großen optischen Ähnlichkeit der gelben Ester mit der Säure in überschüssigem Alkali (s. Tafel I, II, III); der Säure in Alkali kann aber nur die ketoide Form zukommen, da Oxylaktone in Gegenwart von freiem Alkali unbeständig sind.[1])

2. aus der optischen Analogie der gelben Ester mit den zugrunde liegenden Ketonen; so absorbiert o-Benzoylbenzoesäure fast wie Benzophenon (Tafel I), die Benzilcarbonsäuren sehr ähnlich wie Benzil (Tafel II und III).

Die farblosen Ester absorbieren viel schwächer und zeigen ihrer verschiedenen Konstitution entsprechend eine andere Absorptionskurve wie die gelben Ester. Für sie bleibt daher nur die Oxylaktonformel übrig. Der direkte Beweis, daß diese Ester laktoid sind, ist von H. Meyer[2]) auf komplizierte Weise mit Hilfe der Anilide erbracht worden. Die Konstitutionsermittlung der Ester durch die gebräuchlichsten Ketonreagentien, wie Hydroxylamin, Phenylhydrazin, scheitert — wie auch schon bekannt ist[3]) — an der großen Reaktionsträgheit dieser Ester.

Auch bei diesen isomeren Estern wie bei allen anderen Derivaten hat es sich stets gezeigt, daß die Ketonderivate stärker absorbieren und einen tieferen Schmelzpunkt haben, als die Oxylakton-Derivate, worauf schon H. Meyer[4]) aufmerksam machte. Jedoch auch rein chemisch lassen sich die isomeren Ester von einander unterscheiden. So werden die ketoiden Ester durch Alkalien rascher verseift als ihre laktoiden Isomeren.

---

[1]) H. Stobbe, Ann. Chem. **349**, 327 (1906).

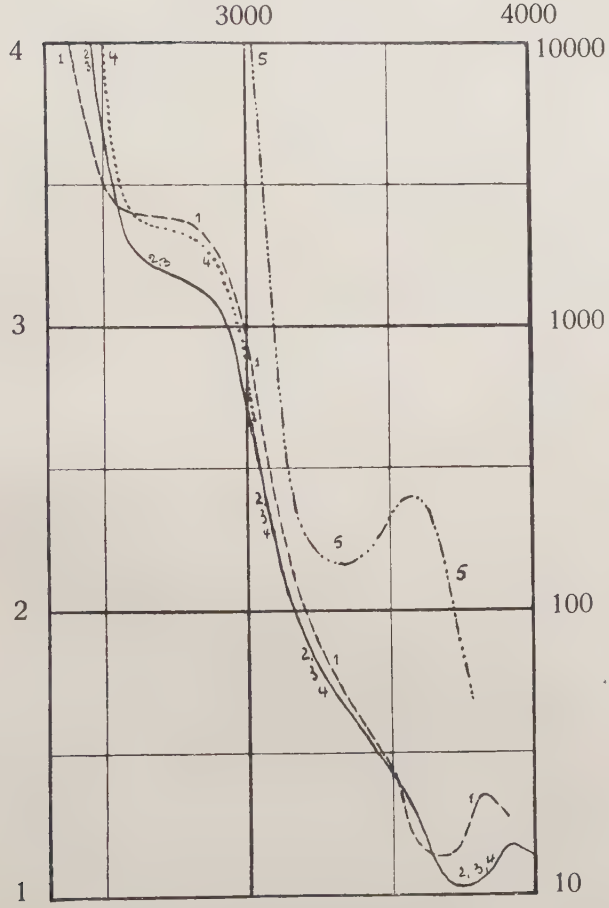
[2]) Wien. Monatsh. **28**, 1236 (1907).

[3]) Thorp, Berl. Ber. **26**, 1261 (1893); Hantzsch und Miolati, Z. physik. Chem. **11**, 747 (1893); H. Meyer, Wien. Monatsh. **20**, 353 (1899).

[4]) Wien. Monatsh. **28**, 1236 (1907).

Tafel I.

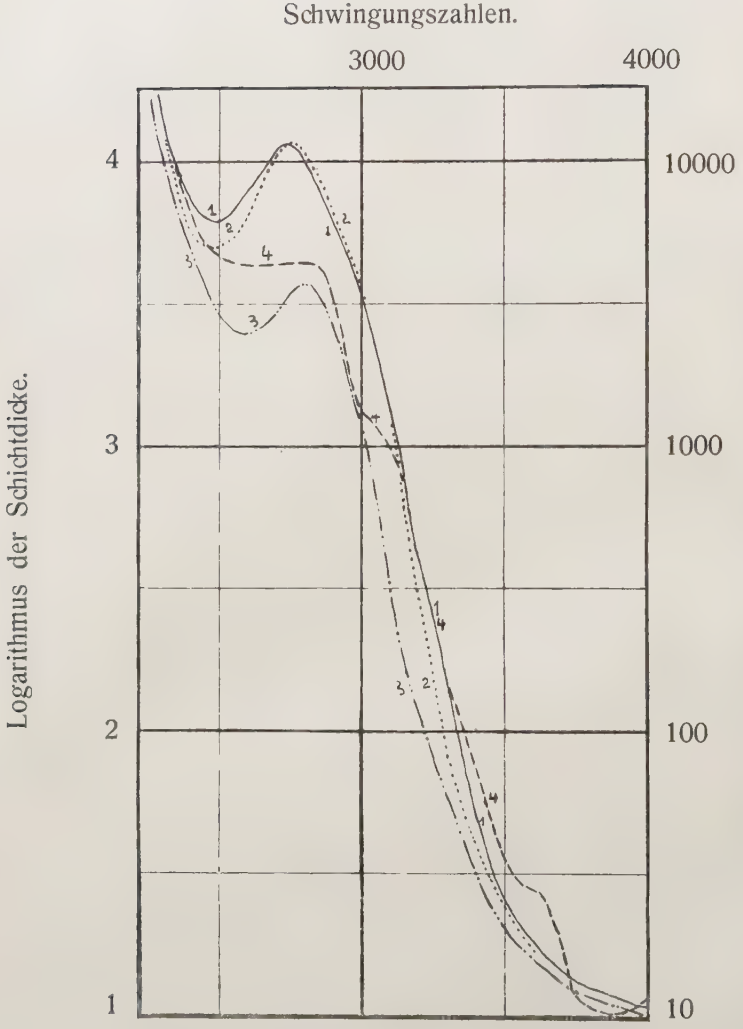
Schwingungszahlen.



o-Benzoylbenzoesäure-Derivate.

1. Benzophenon.
2. Säure in Alkali.
3. Keto-Ester in Alkohol.
4. Säure in Alkohol und Eisessig.
5. Oxylactonester in Alkohol.

Tafel II.

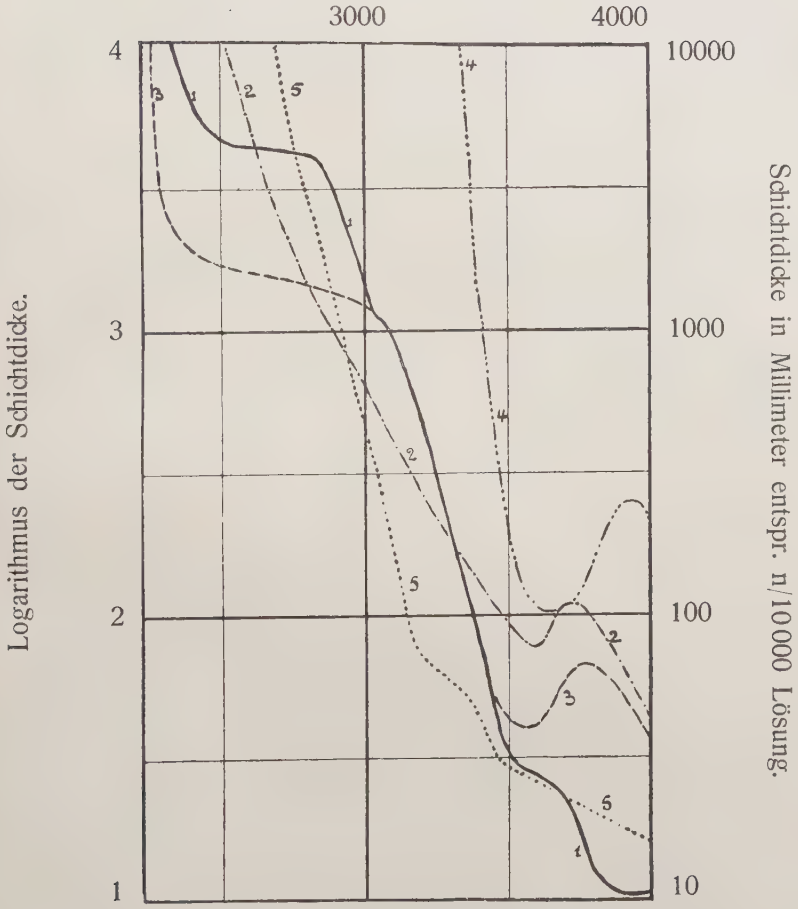


Benzil-o-carbonsäure-Derivate.

1. Säure in Alkohol.
2. Keto-Ester in Alkohol.
3. Säure in Alkali, neutrales Kalium- und Calcium-Salz.
4. Benzil in Alkohol.

Tafel III.

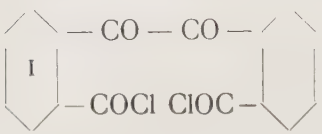
Schwingungszahlen.



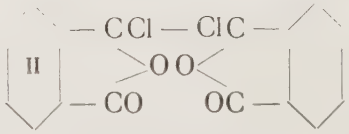
Benzil-o-dicarbonsäure-Derivate.

1. Benzil in Alkohol.
2. Benzil-o-dicarbonsäure in überschüssigem Alkali.
3. Ketoider Äthylester } in Alkohol.
4. Laktoider Äthylester }
5. Säure und laktoider Ester in Schwefelsäure.

Diese verschiedene Reaktionsfähigkeit findet sich besonders prägnant bei den isomeren Säurechloriden wieder. Während das eine Säurechlorid sehr reaktionsfähig ist und alle bekannten Eigenschaften, z. B. große Empfindlichkeit gegen Alkohol und Wasser zeigt, ist das andere sehr reaktionsträge. Ersteres ist danach das echte Säurechlorid der Ketonsäure, letzteres das Chlorid des Oxylaktons; also z. B. für die Benzildicarbonsäure:



Ketonsäure-Chlorid



Oxylakton-Chlorid.

Der Konstitutionsbeweis mit Hilfe der optischen Methode versagt hier, da die Absorptionskurven der beiden Säurechloride im Ultraviolett einander sehr ähneln, wie ja schon die festen Chloride beide farblos sind. Dafür läßt sich aber ein neuer Beweis direkt chemisch erbringen, und zwar bei der Benzildicarbonsäure, wie weiter unten gezeigt wird.

Während sich die isomeren Ester und Säurechloride als Nichtelektrolyte bei chemischen Reaktionen und auch beim Lösungsvorgang als gesonderte Körper verhalten, kommen die Salze und die freien Säuren nur in festem Zustande und nur bisweilen in zwei Chromoisomeren vor. In Lösung dagegen bestehen hier nur die Ketoformen, was sich auf optischem Wege beweisen läßt. Es zeigen nämlich die Säuren und die Salze dieselbe oder wenigstens eine sehr ähnliche Absorption wie die ketoiden Ester, deren Konstitution, wie oben erwähnt, bestimmt worden ist.

Den nur in festem Zustande in zwei Formen vorkommenden Säuren und Salzen muß wegen der Existenz von isomeren Säurechloriden und Ester ebenfalls eine verschiedene Konstitution zukommen, wodurch die Annahme des Dimorphismus widerlegt ist. Den gelben Salzen und der gelben Säure ist wegen ihrer Analogie mit den gelben Estern und den gelben Lösungen die Keto-Formel, den farblosen die Oxylakton-Formel zuzuerteilen.

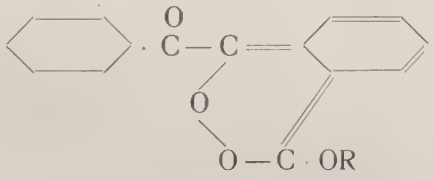
Man sieht also, daß sich die zwei isomeren Reihen bei allen Derivaten der o-Ketonsäuren verfolgen lassen: es bestehen

zwei getrennte isomere Säuren, Salzreihen, Säurechloride und Esterreihen. Freilich sind von einer Säure nicht immer alle zwei Reihen von Derivaten vorhanden. Diese Verhältnisse wollen wir nun bei den einzelnen Säuren behandeln.

3. Betrachtung der Isomerieverhältnisse bei den einzelnen Säuren und ihren Derivaten.

Gelbe und farblose Säuren.

Die Benzil-o-monocarbonsäure besteht — wie schon erwähnt — in zwei Modifikationen, einer hellgelben, vom Smp. 142° und einer farblosen, die bei 115—120° unter Gelbfärbung schmilzt. Aus Analogie mit den gleichfarbigen Estern ist der gelben Form die Ketocarbonsäure-Formel, der farblosen die Oxylakton-Formel zuzuerteilen (s. S. 16). Die gelbe Farbe muß hier wie beim Benzil auf die beiden benachbarten Carbonylgruppen zurückgeführt werden. Zur Erklärung der Farbe die folgende chinoide Formulierung anzunehmen:



ist wegen der großen Analogie der gelben Säurelösungen mit dem Benzil ausgeschlossen. Beim Lösen beider Formen entsteht in allen Lösungsmitteln die gleiche gelbe Farbe; dies beweist, mit Rücksicht auf die erwähnte große Ähnlichkeit dieser Lösungen mit denen des Benzils, daß in ihnen kein Gleichgewicht der beiden Isomeren, sondern praktisch nur die gelbe, ähnlich dem Benzil absorbierende wahre „ketoide" Benzilcarbonsäure existiert. Dennoch erhält man aus den Lösungsmitteln je nach den Versuchsbedingungen beide Isomeren in wechselndem Verhältnis zurück. Fällt man aus einer heißen alkoholischen Lösung mit Wasser aus, so entsteht vorwiegend die gelbe Form. Läßt man dagegen das Lösungsmittel abdunsten, so bilden sich besonders farblose Kristalle, welche beim Erhitzen die gelben geben. Im Schmelzfluß ist auch nur die gelbe Form vorhanden. Hieraus ergibt

sich, daß bei höherer Temperatur und auch beim Auflösen die laktoide Form in die stabilere ketoide übergeht. Alle Versuche, auch die o-Benzoylbenzoesäure und die Benzil-o-dicarbonsäure in zwei verschiedenen Formen zu isolieren, scheiterten. Diese beiden Säuren sind nur in einer farblosen Form bekannt.

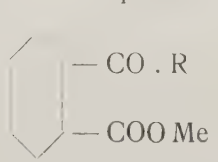
Gelbe und farblose Salze.

Bei der Benzil-o-dicarbonsäure hat schon Graebe[1]) auf die Existenz von zwei verschieden gefärbten Salzreihen hingewiesen. Die Alkalisalze dieser Säure sowie das Barium- und Silbersalz sind farblos, das Calciumsalz ist intensiv gelb.

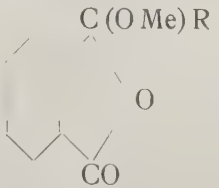
Ähnlich liegen die Verhältnisse nach meinen Versuchen bei der Benzil-o-monocarbonsäure. Hier ist das Silbersalz ebenfalls weiß, das Calciumsalz dagegen gelb. Die übrigen Salze konnten nicht zum Kristallisieren gebracht und daher auch ihre Farbe nicht exakt festgestellt werden.

Chromoisomere Salze.

Beim Kalium-, Silber- und Lithiumsalz der Benzil-o-dicarbonsäure sind aber auch Anzeichen dafür aufgefunden worden, daß sie in zwei „Chromoisomeren", je einer gelben und einer farblosen Form, vorkommen. Die bei gewöhnlicher Temperatur farblosen Salze werden nämlich beim Erhitzen gelb, bleiben auch dann längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur in der gelben Form bestehen, werden aber doch sehr langsam auch im Exsikkator wieder farblos. Der Einwand, daß auch hier, wie bei festen Körpern ganz allgemein durch Temperaturerhöhung die Absorption nach dem langwelligeren Ende des Spektrums verschoben wird, daß also bloß die Temperaturerhöhung farbvertiefend wirkt, wird dadurch entkräftet, daß weder die Säure allein, noch Lithiumsalze allein dieses Phänomen zeigen. Die zwei Salzreihen entsprechen also den Formeln:



gelbe ketoide Salze



farblose laktoide Salze.

[1]) Ann. Chem. **242**, 221 (1887).

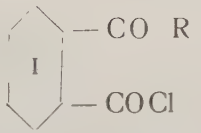
Salze in Lösung.

Sowohl die farblosen wie die gelben Salze lösen sich mit derselben gelben Farbe auf und werden dadurch, wie Tafel II an der Lösung des farblosen Kaliumsalzes und des gelben Calciumsalzes der Benzilmonocarbonsäure zeigt, optisch identisch. Da die Absorption der Salzlösungen auch bei Anwesenheit von überschüssigem Alkali konstant bleibt, wird hierdurch bestätigt, daß den Salzen der Benzilcarbonsäure und damit auch den ihnen optisch sehr ähnlichen freien Säuren in Lösung die Ketoform zukommt.

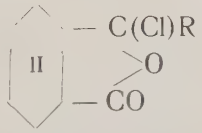
Isomere Säurechloride.

Je nach den Versuchsbedingungen erhält man aus den Säuren zwei in ihrem chemischen Verhalten vollkommen verschiedene Säurechloride. Das eine ist sehr reaktionsfähig und verhält sich gegen Wasser und Alkohol wie ein echtes Säurechlorid, das andere dagegen ist vollkommen indifferent und zeigt nicht mehr die bekannten Eigenschaften derselben, wie stechenden Geruch, Empfindlichkeit gegen Wasser und Alkohol. So kann zum Beispiel das indifferente Chlorid der Benzilmonocarbonsäure stundenlang mit absolutem Alkohol gekocht und aus seiner Benzollösung mit Alkohol unverändert ausgefällt werden.

Auf die Konstitution der Säurechloride läßt sich ohne weiteres aus diesem Verhalten schließen. Dem reaktionsfähigen Chlorid entspricht die Ketoform (I), dem indifferenten die Oxylaktonform (II).



Echtes Säurechlorid.



Oxylaktonchlorid.

Außerdem läßt sich für das Oxylaktonchlorid der Benzil-o-dicarbonsäure ein neuer Konstitutionsbeweis erbringen. Diphtalyl, dessen Formel (I) (s. folgende Seite) feststeht,[1]) bildet ein Dichlorid,[2]) dem die Formel II zukommen muß.

[1]) Graebe, Ann. Chem. **228**. 132 (1885).
[2]) Ador, Ann. Chem. **164**, 236 (1872).

Mit diesem Dichlorid ist das reaktionsträge Chlorid, das aus Benzildicarbonsäure und Thionylchlorid erhalten worden ist, identisch. Letzterem ist also die Laktonformel zuzuschreiben. Für das andere Chlorid bleibt dann nur die Ketocarbonsäureformel, die ja auch mit seinen Eigenschaften gut in Übereinstimmung steht.

Auffallenderweise sind die ketoiden Chloride der Benzilmono- und dikarbonsäure, im Gegensatz zu den gelben ketoiden Salzen und Estern, wie das Oxy-Laktonchlorid farblos. Auch im Ultraviolett unterscheiden sich beide nur wenig von einander.

Während es H. Meyer[1]) gelang, die beiden Chloride der o-Benzoylbenzoesäure wechselseitig ineinander überzuführen, kann von der Benzilmonocarbonsäure nur das ketoide Chlorid in die laktoide Form durch Erhitzen seiner Chloroformlösung mit Salzsäure oder Thionylchlorid umgewandelt werden. Danach sind die ketoiden Formen der Chloride labiler, als die laktoiden, während bei den Säuren das umgekehrte der Fall ist.

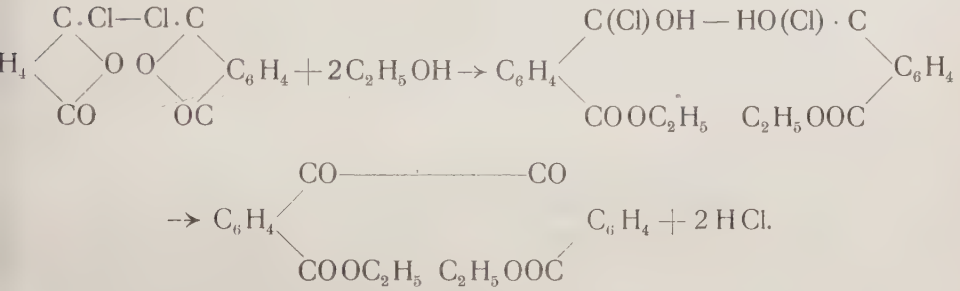
Gelbe und farblose Ester.

Von der o-Benzoylbenzoesäure[2]) sind beide isomere Ester bekannt. Beide sind farblos, zeigen aber im Ultraviolett entsprechend ihrer verschiedenen Konstitution eine ganz verschiedene Absorption (Tafel I). Von den Benzilcarbonsäuren waren isomere gelbe und farblose Ester zu erwarten, bisher sind nur die gelben ketoiden[3]) beschrieben. In der Literatur[4]) ist allerdings ein farbloser Ester der Benzil-o-dicarbonsäure angeführt, der aber trotz seiner großen Beständigkeit gegen Alkalien für den sauren Ester gehalten wurde. Dieser angeblich saure Ester hat sich aber, wie zu erwarten war, als der laktoide neutrale Ester erwiesen. Somit leiten sich von der Benzil-o-dicarbonsäure, obgleich sie nur in der farblosen Oxy-Laktonform existiert, gelbe ketoide und farblose laktoide Ester ab. Dennoch gelang es nicht, von der in gelber

[1]) H. Meyer, Wien. Monatsh. **25**, 478 (1904); **28**, 1238 (1907).
[2]) Ders., Wien. Monatsh. **34**, 69–93 (1913).
[3]) Graebe, Berl. Ber. **21**, 2003 (1888).
[4]) Ders., Ann. Chem. **311**, 265 (1900).

und farbloser Form bestehenden Benzilmonocarbonsäure außer den bereits bekannten gelben Estern[1]) noch farblose Oxylakton-ester herzustellen, trotzdem wohl fast alle Esterifizierungsmethoden angewandt wurden.

Merkwürdigerweise erhält man aus den laktoiden Chloriden der Benzilcarbonsäuren die ketoiden Ester und nicht, wie zu erwarten, die laktoiden. Es findet demnach hier eine bemerkenswerte Umlagerung statt, welche zeigt, daß man aus der Konstitution der Säurechloride nicht ohne weiteres auf die der Ester schließen kann. Wahrscheinlich wird primär eine Addition, etwa folgendermaßen, stattfinden:



Überführung der Oxylakton-Ester in die Keto-Ester.

Die Oxylakton-Ester der Benzil-o-dicarbonsäure lassen sich ziemlich leicht in die Keto-Ester umlagern; allerdings noch nicht wie die der Benzoylbenzoesäure durch Kochen mit Alkohol, aber doch durch Erhitzen mit Alkohol im Bombenrohr bei Anwesenheit einer Spur Salzsäure oder Thionylchlorid. Dagegen gelingt es bei der Benzil-mono und dicarbonsäure nicht, die ketoiden Ester in die laktoiden überzuführen, wie dies bei der o-Benzoyl-benzoesäure möglich ist.

Das Verhalten der Keton- und Lakton-Formen gegen conc. Schwefelsäure

ist zur Charakteristik und zur Unterscheidung, ob die ketoiden oder laktoiden Formen vorliegen, besonders wichtig. Wie schon

---

[1]) Graebe, Berl. Ber. **23**, 1344 (1890).

H. Meyer[1]) für die o-Benzoylbenzoesäure und ihre Verwandten gefunden hat, lösen sich die Säure und die Oxylaktonderivate in Schwefelsäure mit gelber Farbe, während die ketoiden Derivate sich anfangs farblos lösen und erst nach einiger Zeit gelb färben. Dasselbe gilt für Benzildicarbonsäure, bei der die Verhältnisse optisch genauer untersucht wurden. Hiernach sind in Schwefelsäure die Säure und der daraus unverändert ausfällbare Oxylaktonester optisch identisch, ein Beweis, daß darin beide, auch die Säure als Laktonderivate oder Enole, enthalten sind. Dies stimmt mit den Beobachtungen von Hantzsch überein, wonach alle enolisierbare Ketone durch Schwefelsäure in die Enolsulfate übergehen.

Der ketoide Ester gibt zuerst eine farblose, bald aber gelb werdende Lösung. Letzteres ist dadurch zu erklären, daß der ketoide Ester rasch verseift und die so entstandene Säure in das gelbe Oxylaktonsulfat verwandelt wird.

4. Ursache der Farbverschiedenheit zwischen der Fluorenon-o-carbonsäure, der Chrysoketon-o-carbonsäure und ihren Derivaten.

Während die Farbverschiedenheit zwischen den Benzilcarbonsäuren und ihren strukturisomeren Salzen oder Estern auf der Existenz zweier strukturisomerer Reihen, der ketoiden und der laktoiden, beruht, können die Farbverschiedenheiten zwischen der freien Fluorenon-o-carbonsäure und der freien Chrysoketon-o-carbonsäure und ihren Derivaten nicht analog erklärt werden.

Wie schon erwähnt, ist in festem Zustande die Fluorenon-o-carbonsäure[2]) zinnoberrot, ihre Salze und Ester sind dagegen hellgelb; die Chrysoketon-o-carbonsäure[3]) ist bordeauxrot, ihre Salze und Ester sind gleichfalls hellgelb. Alle Versuche, von diesen Säuren die zwei isomeren Reihen zu isolieren, also einerseits die Säuren auch in hellgelben Formen und andererseits die Salze und Ester auch in roten Formen zu erhalten, waren erfolglos.

Der auffallende Farbunterschied zwischen der Säure und ihren Derivaten ist jedoch nur auf den festen Zustand beschränkt.

---

[1]) Wien. Monatsh. **28**, 1236 ff. (1907).
[2]) G. Goldschmiedt, Wien. Monatsh. **23**, 886 (1902); **25**, (1905).
[3]) H. Stobbe, Berl. Ber. **40**, 3384 (1907).

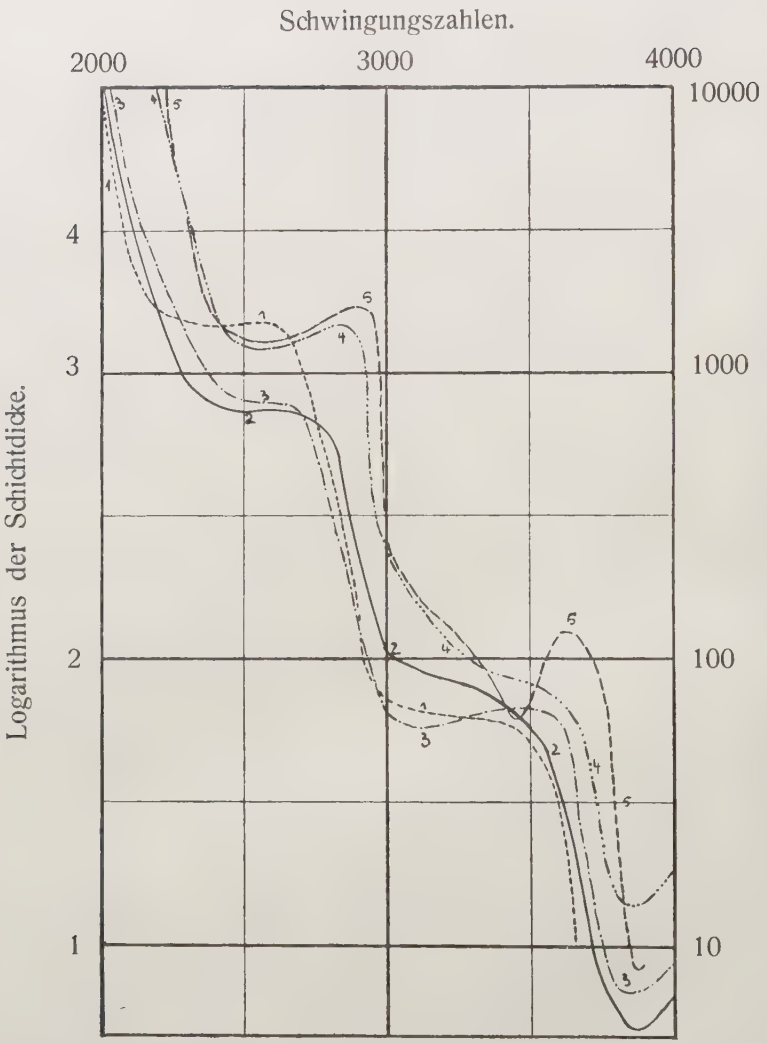
In Lösung ist er so gut wie verschwunden. Aus den Tafeln IV und V ergibt sich, daß die Absorptionskurven der Säure in Alkohol und überschüssigem Alkali und die der Ester nicht wie die isomeren Ketonsäuren und Oxylaktonester (Tafel I—III) prinzipiell verschieden, sondern, daß alle Kurven sehr ähnlich sind. Allerdings absorbieren die Säuren in Eisessig, Chloroform und Alkalien etwas stärker als in Alkohol und als ihre Ester in den verschiedenen Lösungsmitteln. Diese geringe Verschiedenheit beruht aber wohl auf dem Einfluß des Lösungsmittels. Es werden sich wohl Additionsverbindungen mit der Säure und den einzelnen Lösungsmitteln, sogenannte „Solvate", bilden, von denen jede eine etwas verschiedene Farbe besitzt. Ähnliche Verschiedenheiten sind ja auch schon von Hantzsch[1]) und seinen Mitarbeitern bei den Fettsäuren und den Chinonen beschrieben worden, also bei Verbindungen, die wie die Fluorenon-o-carbonsäure und die Chrysoketon-o-carbonsäure Carbonylgruppen enthalten.

Konstitution. In Lösung kommt der Fluorenon-o-carbonsäure und der verwandten Chrysoketon-o-carbonsäure zweifelsohne die Keto-Form zu, da die Säuren in Alkohol und in überschüssigem Alkali fast gleiche Absorption zeigen und auch den zugrunde liegenden Ketonen sehr ähnlich sind (Tafel IV und V). Den gleich absorbierenden Estern ist demnach in Lösung ebenfalls die Ketoform zu erteilen. Da aber beim einfachen Lösungsvorgang feste Ester sich nicht isomerisieren, was auch bei der o-Benzoylbenzoesäure und den Benzilcarbonsäuren bestätigt worden ist, so besitzen auch die Ester in festem Zustand die ketoide Form. Da nun die Salze die gleiche Farbe wie die Ester haben, so werden auch die Salze in fester Form wie in Lösung dieselbe Konstitution haben. Für die freien Säuren bliebe demnach anscheinend nur die Oxylakton-Formel übrig. Doch spricht gegen diese Auffassung ihre dunklere Farbe; denn die laktoiden Formen der Benzil-carbonsäuren sind stets schwächer farbig als die ketoiden. Als weitere Erklärungsmöglichkeit käme in Betracht die Annahme eines Bindungswechsels[2]) innerhalb der drei Ringe im Sinne der Formeln:

[1]) Berl. Ber. **46**, 3570 (1913).

[2]) Funke, Inaug.-Diss. Leipzig 1909.

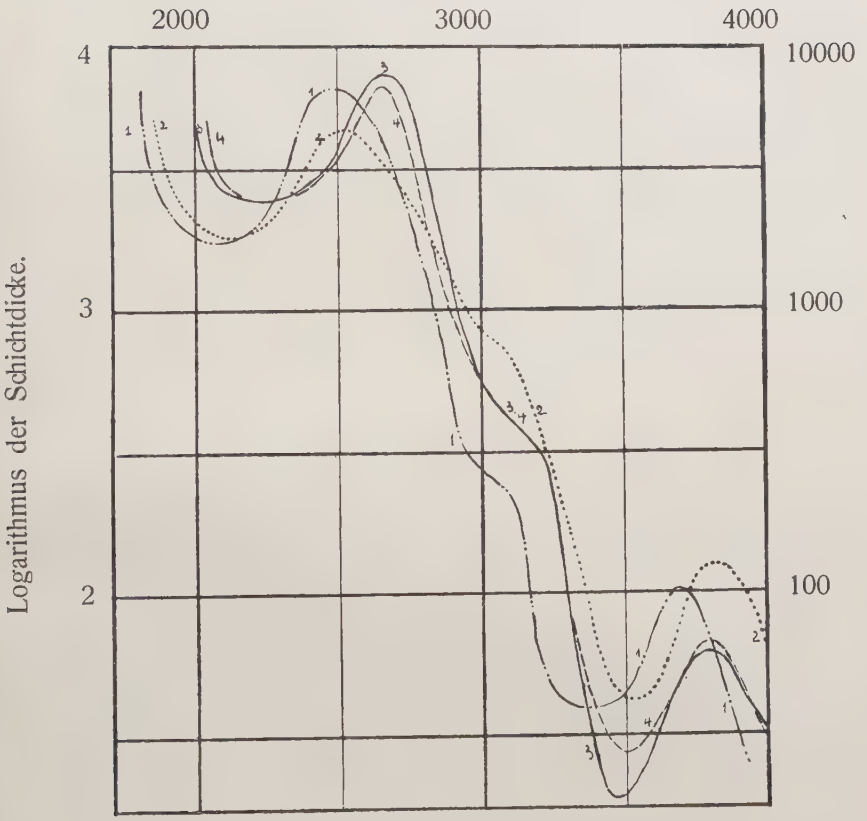
Tafel IV.



Fluorenon-o-carbonsäure-Derivate.

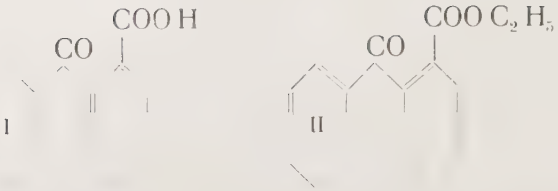
1. Säure in Chloroform.
2. Säure in Methyl- und Äthyl-Alkohol.
3. Säure in Alkali.
4. Methyl- und Äthylester in Alkohol.
5. Fluorenon in Chloroform und Alkohol.

Tafel V.

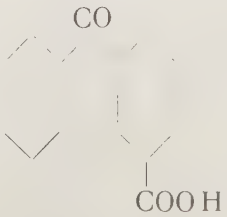


Chrysoketon-o-carbonsäure-Derivate.

1. Säure in Eisessig.
2. Säure in Alkali.
3. Säure in Alkohol.
4. Äthylester in Alkohol.

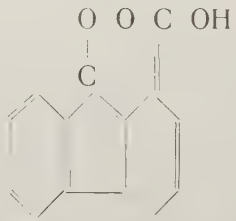


Der freien Säure als der stärker gefärbten Verbindung würde dann wohl die halb-chinoide Formel (I) und den schwächer gefärbten Estern und Salzen die benzoide Formel (II) erteilt werden müssen. Allein gegen diese ohne Analogie dastehende Auffassung spricht die Tatsache, daß die isomere 9-Ketofluoren-4-carbonsäure [1])



bei der die Verhältnisse ganz analog sein sollten, nur in einer Form isoliert werden konnte, die wie die zugehörigen Ester und das Fluorenon hellgelb ist.

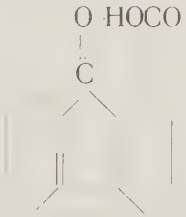
Die dunklere Farbe der Fluorenon-o-carbonsäure muß demnach wohl durch die o-Stellung zwischen Carbonyl und Carboxyl bedingt werden, die einen Ringschluß etwa im Sinne der folgenden Formel bewirken könnte:



Experimentell hat sich diese Formel jedoch nicht stützen lassen; auch erscheint sie wegen der superoxydartigen Bindung des Sauerstoffs wenig wahrscheinlich. Einfacher läßt sich die Farbverschiedenheit auf folgende Weise erklären.

[1]) Funke, Inaug.-Diss. Leipzig 1909.

H. Stobbe[1]) zeigte, daß ungesättigte Ketone sich in verschiedenen Säuren wie Eisessig, Chloressigsäure, Schwefelsäure unter Bildung von Salzen mit intensiver Farbe, die von der Stärke der einzelnen Säure abhängig ist, lösen. In der Fluorenon-o-carbonsäure könnte nun die dem Carbonyl benachbarte saure Carboxylgruppe denselben Einfluß ausüben, wie freie Säuren auf das zugrunde liegende Fluorenon, so daß durch sie das gelbe Keton zu einer Verbindung geworden wäre von derselben roten Farbe, die das Keton in ganz schwachen Säuren wie Eisessig zeigt. Diese Wirkung der Carboxylgruppe auf das Fluorenon kann man durch folgendes Formelbild veranschaulichen:



Auf Grund dieser Vorstellung ist es ohne weiteres verständlich, daß bei größerer räumlicher Entfernung des Carboxyls vom Carbonyl, wie bei der gelben 9-Ketofluoren-4-carbonsäure und auch durch Verschwinden der freien Carbonylgruppe bei Ester- und Salzbildung die Farbvertiefung ausbleibt. Daher zeigen die Ester und Salze der Fluorenon-o-carbonsäure im Gegensatz zur freien roten Säure die gelbe Farbe des Fluorenons. Dies gilt mutatis mutandis natürlich auch für die verwandte Chrysoketon-o-carbonsäure, da deren Ester und Salze die gelbe Farbe des Chrysoketons besitzen, die freie Säure dagegen bordeauxrot ist.

[1]) Ann. Chem. **370**, 93 (1909).

Experimenteller Teil.

1. Benzil-o-monocarbonsäure.

Zur Darstellung der Benzil-o-monocarbonsäure geht man zweckmäßig vom Benzylidenphtalid [1]) aus; dieses wird durch Alkalien zur Desoxybenzoin-o-carbonsäure [2]) aufgespalten und letztere dann mit Kaliumpermanganat zu Benzil-o-carbonsäure [3]) oxydiert.

Ich habe auch versucht, Benzaldehyd und Phtalid mit Natriumacetat direkt zur Desoxybenzoincarbonsäure zu kondensieren und zwar durch Erhitzen im Bombenrohr. Das entstehende Produkt enthielt zwar neben Benzylidenphtalid etwas Desoxybenzoincarbonsäure, war jedoch durch Farbstoffe, die wohl der Triphenylmethanreihe angehören, so stark verunreinigt, daß sich diese Darstellung nicht lohnt.

Die rohe Benzil-o-carbonsäure, in der beide Modifikationen enthalten sind, läßt sich leicht durch Lösen in Alkohol und vorsichtiges Ausfällen mit Wasser reinigen. Arbeitet man bei etwa 40°, so erhält man ausschließlich schön ausgebildete gelbe Kristalle, denen keine weißen beigemischt sind. Die weiße Modifikation läßt sich in schönen Kristallen aus der gelben erhalten, wenn man deren Eisessiglösung langsam verdunsten läßt. Graebe und Curchot [4]) scheint die Umwandlung der farblosen in die weiße Form durch den Lösungsvorgang entgangen zu sein; wenigstens läßt die Molekulargewichtsbestimmung der beiden Formen in Eisessig darauf schließen.

Beide Modifikationen lösen sich in allen Lösungsmitteln mit gleicher gelber Farbe, was auch für die weiße Modifikation bei — 40° gilt. Der Laktonring, der in der farblosen Modi-

[1]) Gabriel u. Michael, Berl. Ber. **11**, 1017 (1878); **18**, 3470 (1885).
[2]). Dies., Berl. Ber. **11**, 1019 (1878).
[3]) Graebe, Berl. Ber. **21**, 2003 (1888); **23**, 1344 (1890).
[4]) Berl. Ber. **23**, 1344 (1890).

fikation vorhanden ist, muß sich also beim Lösungsvorgang aufspalten, was übrigens in guter Übereinstimmung mit den Löslichkeitsversuchen von Graebe und Curchot[1]) steht. Diese Forscher fanden nämlich, daß von der weißen Modifikation während derselben Zeit nur halb so viel gelöst war, wie von der gelben, was wohl seinen Grund in der mit der Auflösung verbundenen Umlagerung hat.

Salze. Die Salze der Benzil-o-monocarbonsäure kristallisieren schlecht. Dampft man die mit Alkalien oder Erdalkalien neutralisierte Lösung der Säure auf dem Wasserbad ein, so erhält man meist sirupöse Massen, die beim Abkühlen glasig erstarren. Diese gelben Rückstände lösen sich in Alkohol auf und lassen sich mit Äther nicht mehr ausfällen. Nur das gelbe Calciumsalz ist kristallisiert zu bekommen, es schmilzt beim Erhitzen in seinem Kristallwasser.

Das Silbersalz, das aus der alkoholischen Lösung der Säure (1,3 g Säure) mit wässrigem Silbernitrat (0,9 g $AgNO_3$) nach Zusatz von Ammoniak ausfällt, bildet dagegen schneeweiße Kristalle, deren wässrige Lösung aber auch gelb ist.

Analyse des Silbersalzes, bei 100° konstant:
0,1998 g Substanz: 0,1310 g AgCl.
$C_{15}H_8O_4Ag$: Ber. Ag 29, 91; Gef. 30, 09.

Laktonchlorid $C_6H_5CO \cdot CCl$ (O, CO) $> C_6H_4$.

Erwärmt man Benzil-o-carbonsäure mit Thionylchlorid, so löst sich die Säure nach kurzer Zeit mit gelber Farbe. Erhitzt man diese Lösung 8 Stunden lang auf 80° (zweckmäßig in einem 40 cm langen Bombenrohr, das durch ein Chlorcalciumrohr gegen Luftfeuchtigkeit abgeschlossen ist), so wird sie beinahe farblos. Alsdann filtriert man sie durch Glaswolle in eine Kristallisierschale und läßt das Thionylchlorid im Vakuumexsikkator abdunsten. Sowie dasselbe verschwindet, setzen sich schön ausgebildete, farblose Kristalle ab, die bei 128° schmelzen. Sie lassen sich aus Benzol umkristallisieren, wodurch jedoch der Schmelzpunkt nicht mehr erhöht wird.

[1]) Berl. Ber. **23**, 1346 (1890).

0,1840 g Substanz: 0,0952 g AgCl.

$C_{15}H_9O_3Cl$: Ber. Cl 13,0; Gef. Cl 12,8.

Das Laktonchlorid ist außergewöhnlich beständig. Es kann wochenlang an der Luft stehen und mit Wasser und Alkohol gekocht werden, ja sogar aus der Lösung in heißem Alkohol durch Wasser ausgefällt werden, ohne sich merklich zu zersetzen. In Petroläther und Ligroin ist es unlöslich. Beim Erhitzen liefert es Anthrachinon (Anthranolreaktion).

Echtes (ketoides) Säurechlorid $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO\diagdown\!\!\diagup C_6H_4$.
$\qquad\qquad\qquad

Überführung des Ketonchlorids in das isomere Laktonchlorid.

Schon bei längerem Stehen geht das bei 61—63° schmelzende echte Säurechlorid, besonders wenn es nicht kristallisiert ist, in das höher schmelzende laktoide Chlorid über. Erhitzt man das Keton-Chlorid längere Zeit in Chloroform, dampft dann die Lösung stark ein und fällt bis zur beginnenden Trübung vorsichtig mit Petroläther aus, so scheiden sich nach einiger Zeit Öltropfen ab. In diesen Öltropfen bilden sich nach einigem Stehen kleine Kristalle, die sich mit großer Kristallisationsträgheit, die wohl auf die Umwandlung zurückzuführen ist, so lange entwickeln, bis die Öltropfen ganz verschwunden sind. Die entstandenen Kristalle haben den Schmelzpunkt des Laktonchlorids (128°).

Isomere Ester.

In der Literatur findet sich nur der gelbe Äthylester[1]) beschrieben. Ganz analoge Eigenschaften zeigt der ebenfalls gelbe Methylester vom Smp. 117°.

Schon Graebe versuchte die zweite laktoide Reihe der Ester zu erhalten, aber ohne Erfolg. Der geeignete Weg schien der über das Laktonsäurechlorid zu sein. Aber auch diese Methode, die bei der o-Benzoylbenzoesäure zum Ziel führt, scheitert hier an der großen Reaktionsträgheit des Chlorids. Beim Kochen mit Alkohol wird es erst nach längerer Zeit angegriffen. Die Lösung färbte sich dabei gelb und ergab alsdann den gewöhnlichen Ester. Ebenso erfolglos war die Reaktion mit molekularen Mengen Natriumäthylat respektive Natriummethylat sowohl beim Kochen wie in der Kälte in alkoholischer Lösung und in Gegenwart von indifferenten Lösungsmitteln wie Äther, Benzol oder Petroläther. Gelegentlich entstand zwar ein farbloses Öl, das anfangs nicht kristallisieren wollte. Bei der weiteren Reinigung konnte jedoch nur der normale gelbe Ester daraus gewonnen werden. Nach all diesen Versuchen muß man annehmen, daß sich entweder das Laktonchlorid zuerst in das gewöhnliche Chlorid umlagert, oder daß sich daraus zuerst der Laktonester bildet, der jedoch sofort in den Ketoester übergeht.

Ebenso erfolglos war eine Methode, die in ähnlichen Fällen oft zum Ziel führt. Das weiße Silbersalz, dem sicher die

[1]) Graebe und Curchot, Berl. Ber. **23**, 1344 (1890).

laktoide Formulierung zukommt, wurde in Acetonitril gelöst und dann Iodalkyl zugegeben. Jedoch auch diesmal wurde nur der normale Ester gewonnen, und zwar deshalb, weil das weiße Salz, dem in festem Zustand die Laktonformel zukommt, sich schon in Acetonitril gelb, also in Form des normalen Salzes, löst, das natürlich auch den gelben Ester ergibt.

2. Benzil-o-dicarbonsäure

wird zweckmäßig aus Diphtalyllaktonsäure[1]) gewonnen, da diese sehr einfach durch Reduktion von Phtalsäureanhydrid zu erhalten ist. Diese Diphtalyllaktonsäure läßt sich in alkalischer Lösung leicht durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in die Benzil-o-dicarbonsäure überführen. Nach den Literaturangaben schwankt der Schmelzpunkt zwischen 245° und 273°; kristallisiert man die Säure, die in fast allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von heißem Phenol und Schwefelsäure unlöslich ist, wiederholt aus Phenol um, so schmilzt sie bei 273°. Denselben Schmelzpunkt erhält man, wenn man die Säure über den Ester durch Verseifen desselben in Schwefelsäure und nachheriges Ausfällen mit Wasser reinigt. Alle Versuche, die Säure wie die Monocarbonsäure in zwei Isomeren zu erhalten, scheiterten; doch bestehen dafür die Salze in zwei Reihen, einer farblosen und einer gelben.

Salze.

Ammonsalz. Wird die Säure in Ammoniak gelöst, die schwach gelb gefärbte Lösung eingeengt und in der Kälte mit Alkohol versetzt, so fällt das Salz in farblosen, schönen Kristallen aus. Erhitzt man es auf 130°, so erhält man die Säure vom Smp. 273° zurück.

0,2320 g Substanz; Verlust 0,0239 g NH_3.
Ber. NH_3 10,25; Gef. NH_3 10,36.

Lithiumsalz. Molekulare Mengen Säure und reines Lithiumcarbonat (das kein Lithiumhydrat enthält) werden mit Wasser längere Zeit unter häufigem Schütteln bei mäßiger Temperatur stehen gelassen und dann zur Entfernung von geringem unlöslichem Rückstand abfiltriert. Das gelbe Filtrat wird stark

[1]) Reissert, Berl. Ber. **46**, 1484 (1913).

eingedampft und dann im Vakuum über Schwefelsäure kristallisieren gelassen. Das rein weiße Salz enthält kein Wasser. Beim Erhitzen auf 130° wird es stark gelb gefärbt, ohne einen Gewichtsverlust zu erleiden.

0,1200 g Substanz: 7,05 $\frac{n}{10}$ H Cl

0,2408 g Substanz: 13,09 $\frac{n}{10}$ H Cl

$C_{16} H_8 O_6 Li_2$: Ber. 4,5; Gef. Li 4,2 4,1.

Von den Erdalkalisalzen ist das Calciumsalz gelb, das Bariumsalz farblos.[1])

Isomere Säurechloride.

Die beiden isomeren Säurechloride entstehen bei allen Darstellungsweisen nebeneinander, doch bildet sich dabei stets vorwiegend das Laktonchlorid. Durch ihre verschiedene Löslichkeit können sie leicht von einander getrennt werden. Die Darstellung gelingt am besten wie folgt: Die Benzil-o-dicarbonsäure wird 10 Stunden lang mit überschüssigem Thionylchlorid im Bombenrohr auf 130° erhitzt. Das Laktonchlorid scheidet sich beim Erkalten des Rohrs in wohlausgebildeten, rhombischen, farblosen Kristallen vom Smp. 250—253° aus. Beim Verdunsten des Thionylchlorids bemerkt man im Rückstand deutlich zwei verschiedene Kristallarten, die sich durch kaltes Benzol trennen lassen. Die darin schwerlöslichen sind das Laktonchlorid, die leichtlöslichen das echte Säurechlorid.

Das Laktonchlorid läßt sich aus heißem Benzol umkristallisieren, ohne dabei seinen Schmelzpunkt (250°—253°) zu verändern.

0,1608 g Substanz: 0,1375 g Ag Cl. Gef. Cl: 21,14
0,1548 g Substanz: 0,1325 g Ag Cl. Gef. Cl: 21,27 Ber. 21,19.

Dieses Chlorid ist schon von Ador[2]) aus Diphtalyl und Phosphortrichlorid hergestellt worden und erweist sich gerade durch diese Synthese als Laktonchlorid. In Übereinstimmung hiermit ist seine große Beständigkeit gegen Wasser und Alkohol. So wurde es 15 Stunden lang mit absolutem Alkohol gekocht, ohne sich zu esterifizieren.

[1]) Graebe und Julliard, Ann. Chem. **242**, 211 (1887).
[2]) Ann. Chem. **168**, 236.

Das echte Säurechlorid bleibt als Rückstand der Benzollösung noch unrein zurück. Nach dem Umkristallisieren aus wenig heißem Eisessig schmilzt es bei 194—196°. Trotz Variation der Versuchsbedingungen, z. B. mit Hilfe von Phosphortrichlorid und Phosphorpentachlorid, konnte es niemals in größerer Menge hergestellt werden. Doch genügte die erhaltene Menge, um seine Konstitution und seine Eigenschaften dadurch zu ermitteln: mit Wasser liefert es die Säure, mit Alkohol den gelben, echten Ester.

Isomere Ester.

Die gelben, echten Keto-Ester erhält man nicht nur leicht nach Graebe[1]) aus dem Silbersalz der Säure mit Jodalkyl, sondern auch aus dem echten Säurechlorid und merkwürdigerweise auch, wie im allgemeinen Teil erwähnt, aus dem Laktonchlorid: Gibt man nämlich zu dem in heißem Methylalkohol aufgeschlemmten Laktonchlorid tropfenweise verdünnte Natriummethylatlösung hinzu, so löst sich das Laktonchlorid allmählich unter Gelbfärbung der Lösung auf. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich der Dimethylester in schön ausgebildeten, gelben Kristallen vom Smp. 191—193° aus.

Molekulargewichtsbestimmung des Diäthylesters in Alkohol.

Mol. Erhöh. 11,5.

Lösungsmittel	Substanz	Δ	Mol.-Gew.	Ber.
15 ccm	0,2032	0,4503	337	354

Die farblosen Oxylaktonester hat schon Graebe[2]) erhalten, aber trotz ihrer Unlöslichkeit in wässrigen Alkalien auf Grund zahlreicher Analysen für die sauren Ester gehalten. Jedoch ergab die Wiederholung der Analysen und noch deutlicher die Bestimmung der Methoxylgruppen nach H. Meyer, daß sie neutrale Ester sind.

---

[1]) Ann. Chem. **242**, 221 (1887).
[2]) Ann. Chem. **311**, 265 (1900).

Neutraler Diäthylester Ber. C: 67,79, H: 5,09; Gef. C: 67,10, H: 5,59.
Saurer Äthylester Ber. C: 66,25, H: 4,32; Gef. C: 67,32, H: 5,08.

Bestimmung der Methoxylgruppen im laktoiden Dimethylester.

0,2291 g Substanz; 0,2912 g AgJ; Gef. CH_3O: 16,22
0,2421 g Substanz; 0,3326 g AgJ; Gef. CH_3O: 18,20
Ber. für 2 CH_3O: 19,0; für 1 CH_3O: 9,93.

Daß die farblosen Dialkylester monomolekular sind, ergab die

Molekulargewichtsbestimmung des laktoiden Diäthylesters in Eisessig.

Konstante 39.

Substanz	Δ	Mol.-Gew.	Ber.
0,210	0,158°	330	354
0,542	0,389°	345	

Keto-Ester und Oxylakton-Ester sind also isomer. Es gelang auch, den laktoiden Ester durch mehrstündiges Erhitzen seiner alkoholischen Lösung unter Druck auf 200° in den ketoiden Ester überzuführen. Dagegen waren alle Versuche, umgekehrt den echten Ester in den laktoiden überzuführen, vergeblich.

3. Fluorenon-o-carbonsäure.

Die Fluorenon-o-carbonsäure wurde mir von Herrn Prof. G. Goldschmiedt zur Verfügung gestellt, dem ich hierfür meinen herzlichsten Dank ausspreche. Die Säure läßt sich aus Eisessig gut umkristallisieren und stellt dann zinnoberrote Kristalle vom Smp. 191—192° dar. Eine gelbe Modifikation der Säure, die den hellgelben, schon von G. Goldschmiedt[1]) beschriebenen Estern und Salzen entsprechen würde, konnte ebensowenig erhalten werden, wie umgekehrt die der roten Säure entsprechenden roten Salze und roten Ester.

[1]) Wien. Monatsh. **23**, 886 (1902).

4. Chrysoketon-o-carbonsäure.

Das Material zur vorliegenden Untersuchung verdanke ich der Liebenswürdigkeit von Herrn Prof. Stobbe, dem ich auch an dieser Stelle bestens dafür danke.

Wie H. Stobbe[1]) zeigte, löst sich die Säure in den einzelnen Lösungsmitteln mit verschiedener Farbe auf, so in Eisessig braunrot, in Alkohol dagegen braungelb. Dieser schon mit dem Auge bemerkbare Unterschied tritt auch deutlich bei der optischen Untersuchung in Erscheinung; die Absorptionskurven der Säure in verschiedenen Lösungsmitteln sind zwar sehr ähnlich, jedoch deutlich parallel verschoben. (Tafel V.)

Das bisher noch unbekannte Säurechlorid erhält man durch Erhitzen der Säure sowohl mit Thionylchlorid, wie auch mit Phosphortrichlorid und Phosphorpentachlorid in schönen hellgelben Kristallen vom Smp. 186—187°. Es liefert beim Kochen mit Alkohol die hellgelben, schon von H. Stobbe[2]) beschriebenen Ester. Die gleichen Ester erhält man, nach meinen Versuchen, auch aus dem Silbersalz mit Jodalkylen, aus dem Natriumsalz mit Dimethylsulfat und endlich aus der Säure in Alkohollösung durch Chlorwasserstoffgas.

[1]) Berl. Ber. **40**, 3384 (1907).
[2]) Berl. Ber. **40**, 3387 (1907).

II. Über aromatische Keto-Anile und ihre Jodalkylate.

Anläßlich einer Untersuchung über die quaternären Salze der Alkylidenamine haben Decker und Becker[1]) das Jodmethylat des Benzyliden-p-toluidins beschrieben

$$C_6H_5 \cdot CH = N(J)(CH_3) - C_6H_4 \cdot CH_3,$$

das sich von dem früher von Hantzsch und Schwab[2]) aus denselben Komponenten hergestellten Salz sowohl durch Schmelzpunkt, als auch durch Farbe und Zersetzungsprodukte unterscheidet. Vor allem gibt das rotgelbe Deckersche Salz mit Alkalien Methylamin und Benzaldehyd, was bestätigt werden konnte; dagegen sollte das von Hantzsch und Schwab hergestellte heller gelbe Salz, entgegen den Erwartungen, beim Zersetzen mit Alkali para-Toluidin, Methylalkohol und Benzaldehyd liefern.

Da in Form der Jodalkylate die so oft angedeutete Stereoisomerie der Anile[3]) definitiv festgelegt sein konnte, schien die genauere Untersuchung der erwähnten zwei Salze erwünscht.

Beim Nachprüfen des Schwabschen Produktes ergab sich aber, daß dasselbe gar kein einheitlicher Körper war. Es bestand im wesentlichen aus den Hydrojodiden des Benzyliden-p-toluidins, des Anilins und enthielt daneben noch Anilinjodmethylat. Jodwasserstoffsaures Benzyliden-p-toluidin bildete den Hauptbestandteil, der sich identisch erwies mit dem aus

---

[1]) Ann. Chem. **395**, 370 (1913).

[2]) Berl. Ber. **34**, 836 (1901).

[3]) Hantzsch und Mitarbeiter, Berl. Ber. **24**, 3524 (1891); **34**, 824 (1901). v. Miller und Plöchl, Berl. Ber. **25**, 2022 (1892); **27**, 1296 (1894). Ann. chim. phys. **IX**, 433—536 (1897).

Benzylidenparatoluidin und gasförmiger Jodwasserstoffsäure in absolut benzolischer Lösung rein erhaltenem Salz. Beim Zersetzen der halogenwasserstoffsauren Anile bilden sich die Anile zurück; da nun aber das Benzal-p-toluidin außerordentlich leicht durch verdünnte Säuren in seine Komponenten zerfällt, z. B. schon durch Stehenlassen an feuchter Luft, so ist es verständlich, daß beim Zersetzen dieses scheinbaren Jodmethylates an Stelle von Methyl-p-toluidin p-Toluidin erhalten wurde.

Die Entstehung von jodwasserstoffsaurem Salz aus dem Anil mit Jodmethyl setzt aber die Gegenwart von Wasser voraus und diese läßt sich bei der Darstellung, die Hantzsch und Schwab angeben, nicht vermeiden.

Die Herstellung wurde daher in folgender Weise verbessert. Als Ausgangsprodukt wurde festes, vollständig reines Benzal-p-toluidin verwandt, das nach der folgenden Methode hergestellt wurde, einer Methode, die für die Reinigung vieler Anile verwendbar ist. Aus Ligroin umkristallisiertes p-Toluidin wird mit molekularer Menge von frisch destilliertem Benzaldehyd im Erlenmeyer über freier Flamme kondensiert. Die Reaktion ist beendet, wenn große Wassertropfen im Reaktionsgemisch auftreten. Das Produkt wird in Äther gelöst, mit verdünnter Sodalösung, dann mit sehr verdünnter Essigsäure zur Entfernung der überschüssigen Base und schließlich mehrere Male mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wird der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Das Benzalparatoluidin geht unter 16 mm Druck bei 184—185° (unkorr.) über, kristallisiert beim Erkalten aus und ist vollkommen rein.

Das so gereinigte Anil wird in über Phosphorpentoxyd getrocknetem Methyljodid unter peinlichstem Abschluß von Luftfeuchtigkeit gelöst. Tritt selbst nach längerem Stehen keine Reaktion ein, so erwärmt man gelinde, bis sich die Lösung dunkel färbt. Beim Abkühlen scheidet sich dann das schon von Decker beschriebene Jodmethylat in schönen Kristallen vom Schmelzpunkt 114—117° aus.

Obgleich nach diesem Versuche auch das von Hantzsch und Schwab erhaltene Salz nicht entsteht, so ist doch die Möglichkeit noch vorhanden, daß bei Anwesenheit von Spuren Wasser ein Stereoisomeres des Deckerschen Salzes gebildet würde, welches jedoch leicht Alkohol abspalten und in das jodwasserstoffsaure Salz übergehen könnte.

Um diese Frage zu entscheiden, eignet sich wegen der großen Zersetzlichkeit der Jodalkylate nicht das Benzal-p-toluidin, auch nicht das ihm in seinem Verhalten so ähnliche Benzalanilin. Viel günstigere Verhältnisse mußten bei den stabileren Anilen, den Ketoanilen und den Aldehydanilen, bei denen die Aldehydgruppe in der Seitenkette steht, zu finden sein. Trotz verschiedener Versuche gelang es aber auch hier nie, isomere Jodalkylate zu entdecken; deshalb soll nur kurz die Herstellung der neuen Körper angegeben werden.

Benzophenonanil-Jodmethylat.

2,5 g Benzophenonanil[1]) und 3 g Jodmethyl (ber. 1,42 g) werden im geschlossenen Rohr 3 Stunden auf 100° erhitzt. Das kristallinische Additionsprodukt wird mit Benzol und Ligroin gewaschen; es bildet sehr schöne goldgelbe Kristalle vom Smp. 200—201°. Der Schmelzpunkt wird nicht erhöht, wenn man es in Chloroform löst und mit Ligroin ausfällt.

0,1783 g Substanz: 0,1073 g AgJ.
$C_{19}H_{18}NJ$: Ber. J 32,80 Gef. J 32,48.

Wasser und wässrige Alkalien zersetzen das Salz schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Methylanilin und Benzophenon.

In der Kälte wirkt Jodmethyl nur sehr langsam auf Benzophenonanil ein. Bei längerem Stehen fällt jedoch aus der Lösung von Benzophenonanil in einem großen Überschuß von Methyljodid ein gelbes Kristallgemisch in geringer Ausbeute aus, welches aus Benzophenonjodmethylat vom Smp. 202° und Benzophenonhydrojodid vom Smp. 187° besteht. Diese zwei Salze lassen sich durch fraktionierte Kristallisation aus Chloroform gut trennen. Das so gewonnene Benzophenonaniljodmethylat ist identisch mit dem in der Hitze hergestellten. (Mischprobe.)

Benzophenon-p-toluidin-Jodmethylat.

Benzophenon-p-toluidin, dargestellt durch Erhitzen molekularer Mengen Benzophenon und p-Toluidin mit Jod als Katalysator, wird mit Jodmethyl im Bombenrohr auf 100° erhitzt.

[1]) Reddelien, Berl. Ber. **42**, 4759 (1909).

Nach dem Erkalten des Rohrs scheiden sich schöne, gelbe Kristalle vom Smp. 214° aus.

0,2777 g Substanz: 6,7 $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$.

$C_{21}H_{20}NJ$: Ber. J 30,73; Gef. J 30'61.

Mit Wasser und wässrigen Alkalien spaltet sich das Salz in Benzophenon und Monomethyl-p-toluidin, welches als Acetmonomethyl-p-toluid vom Smp. 83° identifiziert wurde. p-Toluidin konnte nicht nachgewiesen werden.

Löst man Benzophenon-p-toluidin in einem Überschuß von Methyljodid auf, so scheiden sich nach mehrtätigem Stehen reichliche Mengen schön gelber Kristalle aus. Sie wurden abgepreßt, mit warmem Benzol und Ligroin gewaschen und schmolzen alsdann zwischen 176 – 180°. Die Analysen ergaben jedoch stets Werte, die zwischen denen des Jodmethylats und des Hydrojodids lagen, woraus auf die Anwesenheit beider Verbindungen zu schließen war. Bei der Zersetzung bilden sich auch sowohl p-Toluidin wie Methyl-p-Toluidin, was die obige Vermutung bestätigt. Jedoch ist es außerordentlich schwierig, die zwei Salze von einander durch fraktionierte Kristallisation aus Chloroform und Benzol zu trennen. Es gelang dennoch, das Hauptprodukt zu isolieren, das bei 214° schmolz und sich identisch mit dem bei 100° erhaltenen Jodmethylat erwies.

Auch die Ketoanile bilden also bei gewöhnlicher und bei höherer Temperatur dieselben Jodalkylate; bei gewöhnlicher Temperatur entstehen sie aber sehr langsam und sind, weil sich hierbei die Anwesenheit von Wasser nicht völlig ausschließen läßt, stets verunreinigt durch jodwasserstoffsaure Salze, die sich nur schwierig von dem Jodmethylat trennen lassen.

Analog den Ketoanilen reagieren auch die Kondensationsprodukte aus aromatischen Aldehyden und aromatischen primären Basen mit Jodmethyl.

Läßt man in der Kälte auf Cinnamyliden-p-toluidin, welches durch einfaches Erhitzen von molaren Mengen Zimtaldehyd und p-Toluidin entsteht, Jodmethyl einwirken, so scheidet sich nach längerem Stehen ein nicht einheitliches Kristallgemisch aus, welches aus rötlichem jodwasserstoffsaurem Cinnamyliden-p-toluidin und aus mehreren anderen Produkten besteht, die sich jedoch nicht in einen analysenreinen Zustand bringen ließen. Das rötliche

jodwasserstoffsaure Cinnamyliden-p-toluidin läßt sich in schönen Kristallen vom Smp. 183° durch Umkristallisieren des Kristallgemisches aus Alkohol gewinnen, es zeigt sich identisch mit dem aus Cinnamyliden-p-toluidin und gasförmiger Jodwasserstoffsäure hergestellten Salz.

Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Cinnamylidenanilin; in der Kälte entsteht kein Jodmethylat, das von dem in der Hitze hergestellten verschieden ist.

Auch bei der Reaktion der Anile mit Dimethylsulfat und Jodbenzyl an Stelle von Jodmethyl entstanden nur in der Hitze einheitliche Produkte. Bei tieferer Temperatur und bei notwendigem wochenlangem Einwirken stets unreine. Diese schon an sich sehr labilen Additionsprodukte werden bei Gegenwart geringer Zersetzungsprodukte und in nicht ganz reinem Zustand außerordentlich leicht schon an der Luft zersetzt; dazu kommt noch, daß sie sich durch fraktionierte Kristallisation nur in den seltensten Fällen rein gewinnen lassen; in den Fällen, in denen es mir gelungen ist, erwiesen sich die bei gewöhnlicher Temperatur entstandenen Produkte stets identisch mit den durch Erhitzen erhaltenen.

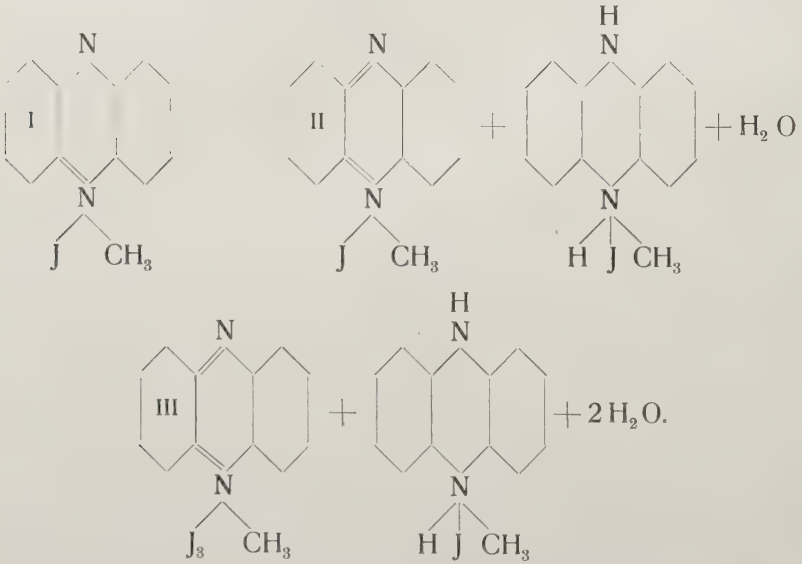
Es darf daraus gefolgert werden, daß eine Isomerie der Jodalkylate von Anilen nicht besteht.

III. Über Salze der Phenazine.

Allgemeiner Teil.

Bekanntlich sind eine Reihe von Salzen der Pyridin-, Chinolin-, Akridin- und Phenazinreihe[1]) stark farbig, obgleich den freien Basen entweder keine oder nur eine schwach gelbe Farbe zukommt. Hantzsch und seine Mitarbeiter[2]) haben besonders für die Pyridin- und Akridinreihe gezeigt, daß deren Polychromie auf einer Chromoisomerie beruht und durch Valenzisomerie gedeutet werden muß.

Neuerdings beschreiben Kehrmann und Danecki[3]) drei Methylphenazoniumjodide, die sich durch Farbe, chemisches Verhalten und Zusammensetzung unterscheiden. Außer dem normalen Methylphenazoniumjodid (I) sollen noch merichinoide Salze von den Formeln II und III bestehen.



[1]) Claus und Decker, I. pr. Chem. [2] **29**, 305 (1889). Hantzsch und Leupold, Berl. Ber. **42**, 68 (1909).
[2]) Berl. Ber. **44**, 1783 (1911).
[3]) Berl. Ber. **47**, 279 (1914).

Die Formeln II und III dieser merichinoiden Salze stellen danach also Verbindungen von einem Molekül holochinoidem Salz mit einem Molekül Hydrophenazoniumsalz dar. Eine solche Formulierung ist besonders seit der Arbeit von Willstaetter und Piccard[1]) über die Wursterschen Salze häufig zur Erklärung bei der Bildung von intensiv farbigen Salzen aus schwach farbigen Basen herangezogen worden. Da sich mit Hilfe derselben auch die drei Jodide scheinbar gut erklären lassen, spricht Kehrmann[2]) die Vermutung aus, daß auch den stark farbigen, verwandten Salzen der Methylphenylakridinreihe, im Gegensatz zu der Deutung von Hantzsch, eine ähnliche Formulierung zukomme. Obgleich eigentlich diese Auffassung Kehrmanns durch die Konstitutionsbeweise, die Hantzsch bei den chromoisomeren Phenylakridinsalzen angegeben hatte, widerlegt sind, so schien es doch wünschenswert, diese Untersuchung noch einmal aufzunehmen, umso mehr als die merichinoide Formulierung der Methylphenazoniumsalze offensichtlich zu Widersprüchen führt.

Besonders auffällig ist es, daß nach den obigen Formeln II und III die eine Komponente ein Salz des Hydromethylphenazins ist, da doch bekanntlich Salze des Hydromethylphenazins durch Wasser unter Auftreten der sauren Reaktion weitgehend hydrolytisch gespalten werden. Aber selbst wenn man annimmt, daß durch Absättigung der Partialvalenzen zwischen dem holochinoiden Methylphenazoniumjodid und der Leukoverbindung, dem Hydromethylphenazoniumjodid, die basischen Eigenschaften der Leukoverbindung stärker geworden sind als die der freien Base allein, könnte man damit die neutrale Reaktion des Salzes einer neutralen Base zur Not erklären. Aber unverständlich bliebe doch die Formel III, die ein Trijodid darstellt. Bekanntlich reagieren Trijodide wie freies Jod. Da nun aber sowohl das Hydromethylphenazoniumjodid wie auch — entgegen der Beobachtung Kehrmanns — das merichinoide Jodid II durch Jod momentan zum holochinoiden Salz oxydiert werden, so müßte dieses Salz wenigstens in Lösung sofort in das holochinoide Salz übergehen. Aber auch seine Lösung ist sehr beständig. Noch einwandfreier läßt sich indirekt nachweisen, daß das Salz kein Trijodid sein

[1]) Berl. Ber. **41**, 3248 (1908).
[2]) Berl. Ber. **47**, 279 (1914).

kann, nämlich durch die Existenz der daraus mit Silberchlorid entstehenden entsprechenden Chlorverbindung, welcher demnach die Formel eines Trichlorids zukommen müßte. Trichloride existieren aber nicht einmal in fester Form, geschweige denn in Lösung. Deshalb ist Kehrmanns Formel III sicher nicht richtig.

Nach meinen Versuchen ist dem sogenannten „Trijodid" vielmehr die Formel eines Hydrojodids zu erteilen, was ja auch mit seiner Entstehung in bestem Einklang steht. Die Deutung Kehrmanns, daß bei der Entstehung des Salzes die Hälfte des holochinoiden Salzes zum Hydrokörper reduziert wird, und daß dann die zwei frei werdenden Jodatome sich unter Bildung eines Trijodids anlagern, stützt sich auf die reduzierenden Eigenschaften der Jodwasserstoffsäure. Bei Ersatz durch Salzsäure dürfte demnach kein dem sogenannten „Trijodid" entsprechendes Chlorid entstehen, da solche Verbindungen nicht existieren. Es ist jedoch gelungen, wie später gezeigt wird, das entsprechende Chlorid herzustellen. Alle diese Argumente sprechen zugunsten der Annahme, daß hier eine Additionsverbindung aus holochinoidem Salz und Halogenwasserstoff entstanden ist.

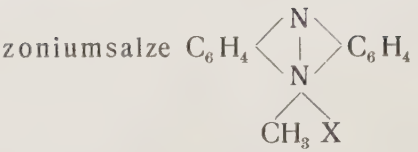
Auch zur Erklärung der intensiv grünen Farbe dieser Additionsverbindung ist die Zuflucht zu einer merichinoiden Formulierung unnötig; denn es ist gelungen, schon beim gewöhnlichen Methylphenazoniumchlorid zwei Reihen von verschiedenfarbigen Haloidsalzen nachzuweisen, nämlich außer der bereits bekannten gelben noch eine grüne Reihe. So gelangt man zu einem grünen Chlorid durch Einwirkung von gasförmiger Chlorwasserstoffsäure auf das gelbe Chlorid. Hierbei bildet sich zuerst die dem sogenannten „Trijodid" entsprechende Chlorverbindung von der Formel: $2\,C_{13}H_{11}N_2Cl + HCl$. Dieses Chlorid geht durch Verlust der addierten Säure in ein ebenfalls grünes Salz über, das den gleichen Chlorgehalt wie das gewöhnliche gelbe Chlorid enthält. Der sichere Beweis, daß die beiden Chloride isomer sind, konnte allerdings noch nicht geliefert werden, da es bisher nicht gelang, die beiden Chloride ineinander überzuführen. Doch spricht für deren Isomerie, daß durch neutrale Silbersalze wie Silbersulfat und Silbernitrat aus den grünen Haloiden das gelbe Sulfat und Nitrat entstehen.

Ob dem grünen Jodid II eine merichinoide Konstitution zukommt oder ob es ebenfalls in die grüne, der gelben wahr-

scheinlich isomere Reihe einzuordnen ist, soll die Aufgabe einer weiteren Untersuchung sein. Im speziellen Teil sind Versuche angegeben worden, die diese Vermutung zu stützen scheinen; andererseits sprechen jedoch auch verschiedene Gründe für die Beibehaltung der chinhydronartigen Formulierung.

Für merichinoide Verbindungen kommen die drei folgenden Bildungsweisen in Betracht: 1. Partielle Reduktion des holochinoiden Salzes, 2. partielle Oxydation der Leukoverbindung, 3. Vereinigung von molekularen Mengen des holochinoiden Salzes und der Leukoverbindung. In der Phenazinreihe entstehen nun nach den drei Methoden stark farbige Salze, dagegen sind sowohl in der Phenyl- als auch in der Methylphenylakridinreihe, wie im experimentellen Teil ausführlich gezeigt wird, keine Anzeichen für die Existenz von merichinoiden Akridonium-Salzen gefunden worden; somit ist die Auffassung Kehrmanns, daß den stark farbigen Salzen der Phenylakridinreihe eine chinhydronartige Konstitution zukommen müsse, nicht richtig.

Spezieller Teil.

Methylphenazoniumsalze 

1. Orangegelbe bis braune Salze.

Das methylschwefelsaure Salz[1]) ist bekanntlich orangegelb. Es löst sich in Wasser und in Alkohol mit gelber Farbe auf. Auf 110° erhitzt, färbt es sich grün.

Das Jodid,[2]) in bekannter Weise dargestellt, bildet stahlblau reflektierende, dunkelbraunrote, flache Nadeln.

Das Chlorid wird hergestellt aus dem Jodid durch Chlorsilber. Beim Abdunsten seiner wässrigen oder alkoholischen Lösung wird es in hellorange gefärbten Kristallen erhalten, die stets einen grünen Schimmer besitzen und deshalb wahrscheinlich Spuren des entsprechenden isomeren Chlorids enthalten. Zur Analyse wurde das Chlorid in wenig Alkohol aufgenommen, mit Äther ausgefällt und bei 100° getrocknet.

0,1221 g Substanz: 0,0725 g Ag Cl.
$C_{13}H_{11}N_2Cl$: Ber. Cl 15,4; Gef. Cl 15,18.

2. Grüne Salze.

Salzsaures Methylphenazoniumchlorid.
$2 \cdot C_{13}H_{11}N_2Cl + HCl$.

Leitet man in die alkoholische Lösung des gelben Methylphenazoniumchlorids $C_{13}H_{11}N_2Cl$ trockne gasförmige Chlorwasserstoffsäure unter mäßiger Kühlung ein, so färbt sich die gelbe Lösung allmählich stark grün. Man setzt das Einleiten bis zur Sättigung des Alkohols mit HCl fort. Nach einiger Zeit

[1]) Kehrmann, Berl. Ber. **46**, 343 (1913).
[2]) Ders., Berl. Ber. **47**, 279 (1914).

scheiden sich, wenn die Lösung konzentriert ist, schön ausgebildete kleine, grüne Kristalle ab. Die von ihnen abfiltrierte Lösung wird mit Äther, der, um einen Verlust der Salze an Chlorwasserstoff zu vermeiden, mit Salzsäure gesättigt ist, vorsichtig versetzt. Hierdurch fällt der noch gelöst gebliebene Teil in schönen, tiefgrünen Kristallen aus. Sie werden abfiltriert, mit Ligroin und Äther gewaschen und sofort analysiert.

0,1108 g Substanz: 0,0980 g Ag Cl
0,1052 g Substanz: 0,0905 g Ag Cl.
$2 \cdot C_{13} H_{11} N_2 Cl \cdot H Cl$: Ber. Cl 21,6; Gef. Cl 21,8; 21,1.

Die Analysen wurden mit gesondert hergestellten Salzen ausgeführt.

Gibt man die wässrige grüne Lösung des Chlorids zu einer konz. neutralen Kaliumjodidlösung, so fällt das schon von Kehrmann isolierte sogenannte Trijodid aus. Zur Analyse diente das aus der wässrigen Lösung erhaltene Salz, das über Chlorcalcium bis zum konstanten Gewicht getrocknet worden war.

0,1273 g Substanz: 0,1294 g Ag J
0,0903 g Substanz; 0,0918 g Ag J.
$2 \cdot C_{13} H_{11} N_2 Cl \cdot 2 HJ + 2 H_2 O$: Ber. J 54,27; Gef. 54.98; 54,34.

Grünes Methylphenazoniumchlorid. $C_{13} H_{11} N_2 Cl$?.

Im Exsikkator über Natronkalk verliert das grüne Hydrochlorid des Methylphenazoniumchlorids $2 \cdot C_{13} H_{11} N_2 Cl + H Cl$ ein Molekül H Cl.

0,1484 g Substanz verloren 0,0101 g. Gef. 6,82%. Ber. 6,95%.
0,1147 g Substanz verloren 0,0850 g. Gef. 7,02%.

Dieses durch Verlust von H Cl erhaltene Salz ist ebenfalls dunkelgrün. Selbst in Lösung ist es beim Stehen an der Luft sehr beständig. Seine Analysen stimmen annähernd auf ein isomeres Methylphenazoniumchlorid.

$C_{13} H_{11} N_2 Cl$: Gef. Cl 14,82 15,18 14,9. Ber. Cl: 15,4.

Die einzelnen Analysen beziehen sich auf gesonderte Darstellungen.

Gibt man die wässrige Lösung des grünen Chlorids tropfenweise zu einer gesättigten Kaliumjodidlösung, so fällt ein grünes Jodid aus; doch genügte leider die Menge nicht zur Analyse.

Grünes jodwasserstoffsaures Methylphenazoniumjodid.
(Nach Kehrmann Chinhydron-Perjodid.)

$$2 \cdot C_{13}H_{11}N_2J + 2HJ + 2H_2O.$$

Die Darstellung dieses Salzes ist schon von Kehrmann[1]) angegeben worden. Zweckmäßig läßt man die wässrige Lösung des gelben Methylphenazoniumsulfats in eine Lösung von Kaliumjodid, die mit Schwefelsäure angesäuert ist, eintropfen. Es fällt zuerst das rötliche gewöhnliche Jodid aus. Dieses lagert aber rasch 1 Mol. HJ an und geht dadurch in das grüne Hydrojodid über. Man erhält dasselbe auch, wenn man das gewöhnliche Methylphenazoniumjodid in wässrige Jodwasserstoffsäure einträgt.

Dieses Hydrojodid, das im Gegensatz zum Hydrochlorid sehr beständig ist, läßt sich aus Alkohol umkristallisieren. Die Analysen von Kehrmann und Danecki[2]) wurden bestätigt.

0,0965 g Substanz: 0,0955 g Ag J
0,1668 g Substanz: 0,1665 g Ag J.

$2\,C_{13}H_{11}N_2J + 2\,HJ + 2\,C_2H_5OH$: Ber. J 53,76
Gef. J 53,50; 53,61.

Durch Silberchlorid geht das in Wasser und kaltem Alkohol wenig lösliche Jodid in das leicht lösliche Chlorid über. Seine Lösung reagiert, vom Silberhalogen abfiltriert, anfangs neutral. Beim Zusatz von festem Kaliumjodid wird das ursprüngliche Hydrojodid zurückerhalten.

0,1644 g Substanz: 0,1642 g Ag J
0,1542 g Substanz: 0,1540 g Ag J.

$2\,C_{13}H_{11}N_2J + 2\,HJ + 2\,C_2H_5OH$: Ber. J 53,76
Gef. J 53,99; 53,64.

Läßt man die grüne alkoholische Lösung des Chlorids, welches nach Kehrmann aus einen Trijodid hervorgegangen ist, also ein Trichlorid enthalten müßte, im Vakuum über Schwefelsäure abdunsten, so entweicht allmählich Salzsäure und der Rückstand besteht aus viel gelben Kristallen, die aber durch grüne verunreinigt sind und daher der Lösung des Rückstandes in Alkohol eine grüne Farbe verleihen.

Versetzt man die grüne Lösung des Hydrojodids mit neutraler Silbersulfatlösung, so färbt sie sich sofort gelb. Das sich

[1]) Berl. Ber. **47**, 280 (1914).
[2]) Berl. Ber. **47**, 281 (1914).

bildende Silberjodid fällt, wie schon Kehrmann[1]) bemerkte, kolloidal aus und ballt sich erst nach einiger Zeit zusammen, wobei eine saure Reaktion der Lösung nachzuweisen ist.

Merichinoides? Jodid aus Methylphenazonium- und Hydromethylphenazonium-Salz.

$$C_{13}H_{11}N_2J + C_{13}H_{13}N_2J + H_2O.$$

Die Herstellung dieses Jodids erfolgt nach Kehrmann[2]) am besten durch Reduktion des methylschwefelsauren Phenazins. Auffallend ist, daß Zinnchlorür und Schwefeldioxyd das gelbe, holochinoide Salz nur partiell, d. h. bis zur grünen, merichinoiden Verbindung, während dagegen Zink und Salzsäure es bis zum Hydrophenazin, reduzieren. Das merichinoide Jodid geht schon durch Luftsauerstoff langsam, durch Jod rasch in das gewöhnliche Jodid über, worauf auch schon Kehrmann hinwies. Durch neutrales Silbersulfat wird die wässrige grüne Lösung gelb. Dieser Versuch scheint gegen eine merichinoide Formulierung zu sprechen.

Phenylakridinsalze und Methylphenylakridoniumsalze.

1. Verhalten gegen Reduktionsmittel.

Diese Salze sind gegen Reduktionsmittel ungewöhnlich beständig, Schwächere Reduktionsmittel wie schweflige Säure, Jodwasserstoffsäure und Zinnchlorür greifen sie bei gewöhnlicher Temperatur überhaupt nicht an. Stärkere Reduktionsmittel dagegen wie Zink und Salzsäure oder Natriumamalgam liefern ohne Anzeichen von farbigen Zwischenkörpern sofort die fast farblosen Hydrosalze.

2. Verhalten gegen Oxydationsmittel.

Diese Versuche wurden nur am Hydrophenylakridin ausgeführt. Es liefert mit Bromlösung versetzt sofort das holochinoide bromwasserstoffsaure Phenylakridin. Zwischenkörper konnten auch hier nicht bemerkt werden.

---

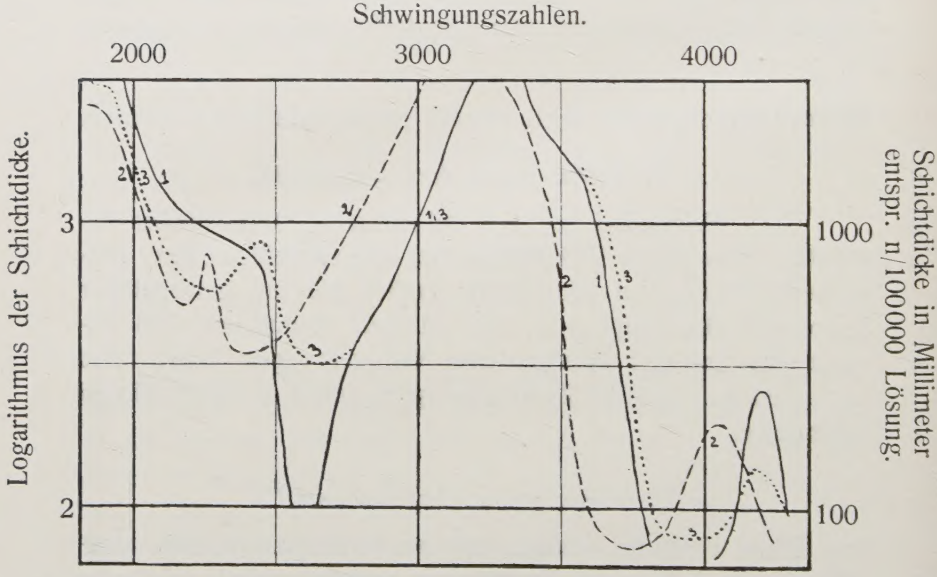
[1]) Berl. Ber. **47**, 281 (1914).
[2]) Berl. Ber. **47**, 482 (1914).

3. Phenylacridin und Hydroacridin.

Lösungen von molekularen Mengen Phenylakridin und Hydrophenylakridin in Eisessig wie in Alkohol wurden stundenlang gekocht, ohne daß eine Farbvertiefung auftrat. Dieselbe bleibt auch aus, wenn man der Lösung Salzsäure zusetzt. Ebenso erfolglos war das Zusammenschmelzen molekularer Mengen beider Komponenten. Eine wesentliche Farbvertiefung der Schmelze trat nicht ein.

Im Anschluß an die obige Untersuchung wurde die Absorption der drei Methylphenazoniumjodide in alkoholischer Lösung bestimmt. Die Absorptionskurven sind in die folgende Tafel eingetragen worden.

Tafel VI.



1. Methylphenazoniumjodid. 2. Merichinoides Jodid. (s. S. 49.)
3. Jodwasserstoffsaures Methylphenazoniumjodid.

Lebenslauf.

Ich, August Schwiete, kath. Konfession, bin geboren am 5. Februar 1891 zu Mörchingen in Lothringen. Ich besuchte anfangs das Gymnasium zu Osnabrück, später die Oberrealschule zu Metz, wo ich das Reifezeugnis erhielt. Meine vorbereitenden Studien fanden im Sommersemester 1912 durch die Verbandsexamina in Straßburg ihren Abschluß. Vom Wintersemester 1912/13 bis Ende des Sommersemesters 1914 doktorierte ich als Schüler von Herrn Geheimrat Professor Dr. A. Hantzsch am Chemischen Institut der Universität Leipzig.

Allen denen, die an meiner Ausbildung mitwirkten, sage ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank.